

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005685

International filing date: 28 March 2005 (28.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-098891
Filing date: 30 March 2004 (30.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 May 2005 (20.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 3 0 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 9 8 8 9 1

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 0 9 8 8 9 1

出 願 人
Applicant(s): 三 菱 レ イ ヨ ン 株 式 会 社

2 0 0 5 年 4 月 2 7 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	P040296
【提出日】	平成16年 3月30日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	C08F265/06 C08L 33/06
【発明者】	
【住所又は居所】	広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内
【氏名】	長坂 俊夫
【発明者】	
【住所又は居所】	広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内
【氏名】	楊井 寿美
【発明者】	
【住所又は居所】	広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内
【氏名】	畠山 宏毅
【特許出願人】	
【識別番号】	000006035
【氏名又は名称】	三菱レイヨン株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100123788
【弁理士】	
【氏名又は名称】	宮崎 昭夫
【電話番号】	03-3585-1882
【選任した代理人】	
【識別番号】	100106297
【弁理士】	
【氏名又は名称】	伊藤 克博
【選任した代理人】	
【識別番号】	100106138
【弁理士】	
【氏名又は名称】	石橋 政幸
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	201087
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

アルキル基の炭素数が1～4のアルキルメタクリレート40～100質量%、アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレート0～60質量%、および、その他の共重合可能な単量体0～20質量%からなる単量体混合物100質量部と、多官能単量体0.1～10質量部とからなる単量体成分を重合して得られる最内層重合体（A）と、
該最内層重合体（A）の存在下に、アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレート70～90質量%、芳香族ビニル化合物10～30質量%、および、その他の共重合可能な単量体0～20質量%からなる単量体混合物100質量部と、多官能単量体1～3質量部とからなる単量体成分を重合して得られる中間層重合体（B）と、
該中間層重合体（B）まで形成した重合体の存在下に、アルキル基の炭素数が1～4のアルキルメタクリレート50～100質量%、アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレート0～50質量%、および、その他の共重合可能な単量体0～20質量%からなる単量体成分を重合して得られ、T_gが20～80℃である外層重合体（C）とを有し、
前記中間層重合体（B）まで形成した重合体の質量平均粒子径が200～300nmであり、
前記最内層重合体（A）と前記中間層重合体（B）の質量比（A）／（B）が10／90～40／60であり、
前記最内層重合体（A）および前記中間層重合体（B）の合計を100質量部としたときの前記外層重合体（C）が30～100質量部である多層構造グラフト共重合体からなる耐衝撃性改質剤。

【請求項 2】

メチルメタクリレートを主要構成単位とするメタクリル樹脂と、請求項1に記載の耐衝撃性改質剤とを含有する樹脂組成物。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐衝撃性改質剤及び樹脂組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、透明性、耐衝撃性及び耐衝撃白化性に優れた樹脂組成物及びそれに用いる耐衝撃性改質剤に関する。

【背景技術】

【0002】

メタクリル樹脂は透明性、耐候性、成型加工性に優れており、自動車部品、照明用品、各種パネル等に広く用いられている。しかし、一般にメタクリル樹脂は耐衝撃性が十分でないため、その用途が狭められている。

【0003】

そこで、メタクリル樹脂の耐衝撃性を改良するために、特定の硬質—軟質—硬質の三層構造を基本構造とする多層構造グラフト共重合体を添加することにより、メタクリル樹脂等の硬質樹脂の耐衝撃性を向上させることが提案されている（例えば、特許文献1参照。）。しかしながら、この方法では、ある程度の耐衝撃性の改良は見られるものの、満足できるものではない。また、このような耐衝撃性改質剤により耐衝撃性を高めると、衝撃によって白化しやすくなる。したがって、耐衝撃性だけでなく耐衝撃白化性の改良も求められている。

【0004】

特定の構造を有する多層構造アクリル系重合体を用いることによって、耐衝撃性を維持して、耐衝撃白化性を向上させることが提案されている（例えば、特許文献2参照。）。しかしながら、この方法では、耐衝撃白化性には改良が見られるものの、耐衝撃性についてはさらなる向上が求められている。

【0005】

上記の多層構造アクリル系重合体のような耐衝撃性改質剤を多量に使用すればより高い耐衝撃性及び耐衝撃白化性を実現することは可能であるが、そのようなメタクリル樹脂の硬度は低下してしまうため実用性が低い。また、耐衝撃性改質剤を多量に使用するほど製造コストが高くなるため、上記のような耐衝撃性改質剤の添加量は少ないほど好ましく、少量で効率良く耐衝撃性及び耐衝撃白化性を改善できる耐衝撃性改質剤及びそれを用いた樹脂組成物が望まれている。

【特許文献1】 特公昭55-27576号公報

【特許文献2】 特開平10-338723号公報

【非特許文献1】 POLYMER HANDBOOK THIRD EDITION

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、メタクリル樹脂が持つ優れた透明性を損なうことなく、耐衝撃性と耐衝撃白化性に優れた樹脂組成物及びそれに用いる耐衝撃性改質剤を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らはこのような現状に鑑み鋭意検討した結果、適切な組成からなる最内層重合体および中間層重合体と、適切な範囲のT_gの外層重合体との3層を少なくとも有する多層構造重合体からなる耐衝撃性改質剤を、メタクリル樹脂に配合することで上記問題が解決することを見だし本発明を完成した。

【0008】

すなわち、本発明は以下に示す多層構造グラフト共重合体からなる耐衝撃性改質剤である。このような本発明の耐衝撃性改質剤は、メタクリル樹脂が持つ優れた透明性を損なうことなく、耐衝撃性と耐衝撃白化性に優れた樹脂組成物を与えることができる。

【0009】

多層構造グラフト共重合体：

アルキル基の炭素数が1～4のアルキルメタクリレート40～100質量%、アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレート0～60質量%、および、その他の共重合可能な単量体0～20質量%からなる単量体混合物100質量部と、多官能単量体0.1～10質量部とからなる単量体成分を重合して得られる最内層重合体（A）と、

該最内層重合体（A）の存在下に、アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレート70～90質量%、芳香族ビニル化合物10～30質量%、および、その他の共重合可能な単量体0～20質量%からなる単量体混合物100質量部と、多官能単量体1～3質量部とからなる単量体成分を重合して得られる中間層重合体（B）と、

該中間層重合体（B）まで形成した重合体の存在下に、アルキル基の炭素数が1～4のアルキルメタクリレート50～100質量%、アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレート0～50質量%、および、その他の共重合可能な単量体0～20質量%からなる単量体成分を重合して得られ、T_gが20～80℃である外層重合体（C）と

を有し、

前記中間層重合体（B）まで形成した重合体の質量平均粒子径が200～300nmであり、

前記最内層重合体（A）と前記中間層重合体（B）の質量比（A）／（B）が10／90～40／60であり、

前記最内層重合体（A）および前記中間層重合体（B）の合計を100質量部としたときの前記外層重合体（C）が30～100質量部である多層構造グラフト共重合体。

【0010】

また、本発明は、

メチルメタクリレートを主要構成単位とするメタクリル樹脂と、上記の耐衝撃性改質剤とを含有する樹脂組成物である。このような本発明の樹脂組成物は、メタクリル樹脂が持つ優れた透明性を損なうことなく、耐衝撃性に優れた樹脂組成物となる。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、メタクリル樹脂が持つ優れた透明性を損なうことなく、耐衝撃性に優れた樹脂組成物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明をさらに詳しく説明する。

【0013】

なお、本発明で言う重合体のT_gとは、通常知られているFOXの式：

$$1/T_g = a_1/T_{g1} + a_2/T_{g2} + a_3/T_{g3} + \dots$$

に従い計算により求めたものであり、式中のT_{g1}、T_{g2}およびT_{g3}は各重合体を形成させるのに用いた単量体成分に含まれる単量体を単独で重合した際に得られるそれぞれのホモポリマーのT_gを表し、「POLYMER HANDBOOK THIRD EDITION」（非特許文献1）に記載されている値を引用した。また、上記FOXの式中のa₁、a₂およびa₃は各重合体を形成させるのに用いた単量体成分に含まれる単量体のそれぞれの質量分率を表す。

【0014】

本発明の耐衝撃性改質剤は、最内層重合体（A）、中間層重合体（B）および外層重合体（C）の3層を少なくとも有する多層構造重合体からなるものであり、その多層構造重合体における各層は以下に示される組成からなる単量体成分によって構成される。

【0015】

最内層重合体（A）は、アルキル基の炭素数が1～4のアルキルメタクリレート40～100質量%（好ましくは40～95質量%、より好ましくは50～70質量%）、アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレート0～60質量%（好ましくは5～60質量%、より好ましくは30～50質量%）、および、その他の共重合可能な単量体0～2

0質量%（好ましくは1～10質量%）からなる単量体混合物100質量部と、多官能単量体0.1～10質量部（好ましくは0～5質量%）とからなる単量体成分を重合して得られるものである。なお、アルキル基の炭素数が1～4のアルキルメタクリレート100質量%からなるものも、便宜的に「単量体混合物」と呼ぶ。

【0016】

単量体成分の組成を上述の各範囲内にすることにより優れた耐衝撃性及び透明性を持つ樹脂組成物が得られるようになる。特に、上記単量体混合物におけるアルキル基の炭素数が1～4のアルキルメタクリレートの使用量が40質量%未満では、高度な透明性を持つ樹脂組成物が得られない。

【0017】

アルキル基の炭素数が1～4のアルキルメタクリレートとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート等があげられ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。メチルメタクリレートを使用することが好ましい。

【0018】

また、アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレートとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、i-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等があげられ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。n-ブチルアクリレートを使用することが好ましい。

【0019】

その他の共重合可能な単量体としては、上記の単量体と共重合可能であれば特に制限されないが、例えばフェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリルアミド、グリシジルメタクリレート等の他、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物があげられ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。スチレンを使用することが好ましい。なお、共重合可能な官能基を2以上有する単量体は以下に示す多官能単量体に分類し、その他の共重合可能な単量体には分類しないものとする。

【0020】

多官能単量体としては、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、アリルアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、アリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、マレイン酸ジアリル、ジビニルベンゼン、フタル酸ジアリル、フマル酸ジアリル、トリメリット酸トリアリル等があげられ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。1,3-ブタンジオールジメタクリレート、アリルメタクリレートを使用することが好ましい。

【0021】

中間層重合体（B）は、最内層重合体（A）の存在下に、アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレート70～90質量%（好ましくは75～85質量%）、芳香族ビニル化合物10～30質量%（好ましくは15～25質量%）、および、その他の共重合可能な単量体0～20質量%（好ましくは0～10質量%）からなる単量体混合物100質量部と、多官能単量体1～3質量部（好ましくは1.5～2.5質量部）とからなる単量体成分を重合して得られるものである。

【0022】

単量体成分の組成を上述の各範囲内にすることにより優れた耐衝撃性と耐衝撃白化性を持つ樹脂組成物が得られるようになる。特に、上記単量体混合物におけるアルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレートの使用量が70質量%未満では、高度な耐衝撃性を持つ樹脂組成物が得られない。

【0023】

アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレートとしては、上述した多層構造グラ

フト共重合体の最内層重合体（A）に用いる単量体の例としてあげたものと同様のものが使用できる。n-ブチルアクリレートを使用することが好ましい。

【0024】

芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等があげられ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。スチレンを使用することが好ましい。

【0025】

その他の共重合可能な単量体としては、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリルアミド、グリシジルメタクリレート等があげられる。なお、共重合可能な官能基を2以上有する単量体は以下に示す多官能単量体に分類し、その他の共重合可能な単量体には分類しないものとする。

【0026】

多官能単量体としては、上述した多層構造グラフト共重合体の最内層重合体（A）に用いる単量体の例としてあげたものと同様のものが使用できる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。1,3-ブタンジオールジメタクリレート、アリルメタクリレートを使用することが好ましい。

【0027】

外層重合体（C）は、上述した中間層重合体（B）まで形成した重合体の存在下、より正確に表現すれば最内層重合体（A）および中間層重合体（B）を含んでなる重合体の存在下に、アルキル基の炭素数が1～4のアルキルメタクリレート50～100質量%（好ましくは60～85質量%）、アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレート0～50質量%（好ましくは15～40質量%）、および、その他の共重合可能な単量体0～20質量%（好ましくは0～10質量%）からなる単量体成分を重合して得られるものである。また、この単量体成分を重合した時のT_gが20～80℃である必要がある。好ましくは30～70℃である。T_gが20℃未満では、粉体として回収した時にブロッキングしやすいため、取り扱い性が低下する。一方、80℃を越えると、高度な耐衝撃性を持つ樹脂組成物が得られない。

【0028】

アルキル基の炭素数が1～4のアルキルメタクリレートとしては、上述した内層重合体（A）に用いるアルキル基の炭素数が1～4のアルキルメタクリレートと同様のものが使用できる。メチルメタクリレートを使用することが好ましい。

【0029】

アルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレートとしては、上述した内層重合体（A）に用いるアルキル基の炭素数が1～8のアルキルアクリレートの例としてあげたものと同様のものが使用できる。n-ブチルアクリレートを使用することが好ましい。

【0030】

また、その他の共重合可能な単量体としては、上述した内層重合体（A）に用いる芳香族ビニル化合物及びその他の共重合可能な単量体の例としてあげたものと同様のものが使用できる。

【0031】

また、これらの単量体成分の重合、特に外層重合体（C）を得るための単量体成分の重合では、マトリックス樹脂（例えば、メタクリル樹脂）との相溶性、流動性、耐衝撃性を良好にするためにアルキルメルカプタン等の連鎖移動剤を用いることが好ましい。アルキルメルカプタンとしては、n-ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン等があげられ、用いられる単量体成分100質量部に対して、好ましくは0.1～2質量部用いる。

【0032】

多層構造グラフト共重合体の中間層重合体（B）まで形成した重合体の質量平均粒子径は200～300nmであり、より好ましくは230～260nmである。中間層重合体

(B)まで形成した重合体の質量平均粒子径が200nm未満の場合には樹脂組成物の耐衝撃性を十分なものにするのが困難となり、300nmを超える場合には樹脂組成物の透明性が低下しやすい。

【0033】

最内層重合体(A)と中間層重合体(B)の質量比(A)/(B)は10/90~40/60であり、より好ましくは15/85~25/75である。最内層重合体(A)の質量比率が10未満では樹脂組成物の耐衝撃白化性を十分なものにするのが困難となり、40を超える場合には樹脂組成物の耐衝撃性を十分なものにするのが困難となる。

【0034】

多層構造グラフト共重合体の中間層重合体(B)まで形成した重合体を100質量部としたときの外層重合体(C)は30~100質量部であり、より好ましくは50~80質量部である。30質量部未満又は100質量部を超える場合には樹脂組成物の耐衝撃性を十分なものにするのが困難となる。

【0035】

なお、多層構造グラフト共重合体の各層の重合体の質量は、各層を構成する単量体成分の質量の総和として算出する。

【0036】

本発明における多層構造グラフト共重合体は、最内層重合体(A)と中間層重合体(B)と外層重合体(C)以外に、それぞれの層の間の少なくとも一方に他の層を有する構造であってもよい。

【0037】

本発明では、上記単量体成分を乳化重合することにより、それぞれ多層構造グラフト共重合体のラテックスを得、そこから多層構造グラフト共重合体を回収することができる。乳化重合は公知の方法にしたがって行えばよい。

【0038】

乳化重合に用いる乳化剤は、アニオン系、カチオン系、ノニオン系のいずれの乳化剤も使用できるが、特にアニオン系の乳化剤が好ましい。アニオン系の乳化剤としてはオレイン酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウム、N-ラウロイルザルコシン酸ナトリウム、アルケニルコハク酸ジカリウム等のカルボン酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム等の硫酸エステル塩、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸ナトリウム等のリン酸エステル塩等があげられる。

【0039】

乳化剤の量は、使用する乳化剤、単量体成分の種類や配合比、重合条件によって適宜決めればよいが、通常、単量体成分100質量部に対して0.1質量部以上、特に0.5質量部以上であることが好ましい。また、重合体への残存量を抑えるため、単量体成分100質量部に対して10質量部以下、特に5質量部以下であることが好ましい。

【0040】

多層構造グラフト共重合体の各層を形成するための重合反応に用いる重合開始剤には特に限定されないが、例えば、ラジカル重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサイド、過酸化水素等の過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸化合物；過塩素酸化合物；過ホウ酸化合物；過酸化物と還元性スルホキシ化合物との組み合わせからなるレドックス系開始剤などが挙げられる。これらのラジカル重合開始剤の添加量は、用いるラジカル重合開始剤や単量体成分の種類や配合比によって異なるが、通常、単量体成分100質量部に対して0.01~10質量部程度である。

【0041】

多層構造グラフト共重合体の製造において、単量体成分及び重合開始剤等は、一括添加法、分割添加法、連続添加法、モノマー添加法、エマルジョン添加法等各種の方法で添加

することができる。反応を円滑に進めるために反応系を窒素置換する、残存単量体を除去するために反応終了後に必要に応じて選択した触媒を添加するなどの方法をとってもよい。また、各層を形成する重合を行う際には、pH調整剤や酸化防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を共存させることができる。

【0042】

このようにして得られる多層構造グラフト共重合体のラテックス中の固形分の量は、重合体の生産性を高くするために、10質量%以上、特に30質量%以上であることが好ましい。また、ラテックス中の固形分の量は、ラテックスの安定性を損なわないために、60質量%以下、特に50質量%以下であることが好ましい。

【0043】

上記のラテックスから多層構造グラフト共重合体を回収する方法としては、酸凝固法、塩凝固法、凍結凝固法、噴霧乾燥法等の各種の方法を用いることができる。塩凝固法で用いる回収剤としては、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硝酸ナトリウム、酢酸カルシウムなどの無機塩が挙げられるが、回収される多層構造グラフト共重合体を耐衝撃性改質剤として用いた樹脂組成物を成形して得られる成形物の着色を抑えるためには酢酸カルシウムが特に好ましい。これらは通常水溶液として使用される。回収剤水溶液の濃度は0.1~20質量%が好ましく、1~15質量%がより好ましい。濃度が低すぎると安定して多層構造グラフト共重合体を回収できない場合があり、濃度が高すぎると回収した多層構造グラフト共重合体に多量の回収剤が残存して、着色が大きくなるなどの成形物の性能を低下させることがあり望ましくない。多層構造グラフト共重合体のラテックスを回収剤と接触させるときに、粒子径の小さい硬質重合体のラテックスを共存させると回収した多層構造グラフト重合体がブロッキングしにくくなり、取り扱い性が良くなる。ラテックスを回収剤水溶液に接触させるときの温度は30℃~100℃が好ましい。析出した多層構造グラフト共重合体は各種の方法で洗浄、脱水、乾燥される。乾燥した多層構造グラフト共重合体に、シリカゲル微粒子などの滑剤を添加すると、多層構造グラフト重合体がブロッキングしにくくなり、取り扱い性が良くなる。

【0044】

本発明の樹脂組成物は、メチルメタクリレートを主要構成単位とするメタクリル樹脂と、上記の多層構造重合体からなる耐衝撃性改質剤とを含有するものである。このような樹脂組成物は、メタクリル樹脂が持つ優れた透明性、硬度を損なうことなく、耐衝撃性に優れたものとなる。

【0045】

メタクリル樹脂と耐衝撃性改質剤との混合割合は用途により異なるが、メタクリル樹脂と耐衝撃性改質剤との質量比が90/10~20/80であることが好ましい。耐衝撃性改質剤の質量比率を10以上とすることで、耐衝撃性をより十分なものにすることが可能となり、80以下とすることで、射出成形等の成形が容易な流動性を確保でき、かつ、成形品の外観（透明性など）がより優れたものとなる。より好ましくは、メタクリル樹脂と耐衝撃性改質剤との質量比が80/20~50/50である。

【0046】

本発明で使用するメチルメタクリレートを主要構成単位とするメタクリル樹脂は、メチルメタクリレート50~100質量%、および、その他のビニルまたはビニリデン単量体0~50質量%からなる単量体成分の重合体であることが好ましい。その他のビニルまたはビニリデン単量体としては、例えば、アルキル基の炭素数が1~4のアルキルアクリレート；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物等が挙げられる。上記単量体成分中のメタクリル酸メチルの含有量は、80~99質量%であることが好ましい。

【0047】

本発明の樹脂組成物は、上述した、メタクリル樹脂と多層構造グラフト共重合体とを所定の配合比でブレンドすることにより得られる。

【0048】

本発明の樹脂組成物には、上述した、メタクリル樹脂、多層構造グラフト共重合体以外に、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、離型剤、顔料、染料等を含んでいても良い。

【実施例】

【0049】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中の「部」は「質量部」を、ヘイズ%以外の「%」は「質量%」をそれぞれ表す。多層構造グラフト共重合体、および樹脂組成物の諸特性は、次の方法に従って実施した。

【0050】

【質量平均粒子径】

多層構造グラフト共重合体における中間層重合体（B）まで形成した重合体の質量平均粒子径は、Matec Applied sciences社製CHDF2000型（商品名）粒度分布測定装置を用いて、カラム温度35℃、キャリア液流速1.4ml/minで測定した。

【0051】

【樹脂組成物の評価】

得られた樹脂組成物を下記の条件で射出成形した後、諸特性を測定した。

【0052】

装置：日精樹脂（株）製PS-60E型（商品名）射出成型機

シリンダー温度：260℃

試験片サイズ：127mm×12.7mm×6.35mm厚

（アイゾット衝撃強度測定用）

100mm×50mm×2mm厚

（ヘイズ測定用）

【アイゾット衝撃強度の測定】

ASTM-D-256に準拠して測定した。

【0053】

【ヘイズの測定】（透明性と耐衝撃白化性の評価）

デュボン式衝撃試験機（東洋精機製作所製、商品名：H-100）を用いて、撃芯受台径：16.2mm、撃芯突端径：12.7mm、錘：1kg、落下高さ：50cmの条件で試験片に衝撃を与え、衝撃試験前と衝撃試験の後に24時間経過した時のヘイズを測定した。ヘイズはASTM-D1003に準拠して測定した。

【0054】

＜実施例1＞

【多層構造グラフト共重合体（1）の製造】

攪拌機、還流冷却器、窒素吹き込み口、単量体追加口、温度計を備えた5ロフラスコに、以下の成分1を入れた。

【0055】

（成分1）

脱イオン水 200部

SFS 0.4部

（ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート）

硫酸第1鉄 0.4×10⁻⁴部

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 1.2×10⁻⁴部

次に、系を混合攪拌下、窒素置換しながら80℃に昇温し、下記の組成の混合物（a-1）の1/10を投入し、80℃に保ったまま15分保持した。次に（a-1）の残りを50分かけて投入し、80℃に保ったまま1時間保持して、最内層重合体の重合を完結させた。得られたラテックス（A-1）の重合率（未反応の単量体をガスクロマトグラフィーで測定、以下同様）は99%以上であった。

【0056】

（混合物（a-1））

メチルメタクリレート	11.2部
スチレン	0.8部
n-ブチルアクリレート	8.0部
1,3-ブタンジオールジメタクリレート	0.6部
アリルメタクリレート	0.08部
t-ブチルヒドロパーオキシド	0.04部
乳化剤A	0.72部

(ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩：フォスファノールRS-610NA、商品名、東邦化学(株)製)

引き続き、SF S 0.27部を脱イオン水5.0部に溶解したものを、上記ラテックス(A-1)に加えて、15分間保持した後、下記の組成の混合物(b-1)を4時間かけて滴下し、2時間保持して中間層重合体の重合を完結させた。得られたラテックス(B-1)の重合率は99%以上で、中間層重合体まで形成した重合体の質量平均粒子径は250nmであった。

【0057】

(混合物(b-1))

スチレン	14.0部
n-ブチルアクリレート	66.0部
1,3-ブタンジオールジメタクリレート	0.2部
アリルメタクリレート	1.4部
クメンヒドロパーオキシド	0.23部
乳化剤A	2.4部

引き続き、SF S 0.23部を脱イオン水5.0部に溶解したものを、上記ラテックス(B-1)に加えて、15分間保持した後、下記の組成の混合物(c-1)を2時間20分かけて滴下し、1時間保持して外層重合体の重合を完結させた。得られた最終ラテックス(C-1)の重合率は99%以上であった。外層重合体のT_gを表1に示した。

【0058】

(混合物(c-1))

メチルメタクリレート	61.7部
n-ブチルアクリレート	7.0部
スチレン	1.3部
t-ブチルヒドロパーオキシド	0.12部
n-オクチルメルカプタン	0.14部

続いて、ステンレス製の容器に回収剤水溶液として2.2%酢酸カルシウム水溶液300部を仕込み、混合攪拌下60℃に昇温して前記ラテックス(C-1)300部を10分間にわたって連続的に添加した。その後90℃に昇温して5分間保持した。室温まで冷却し、脱イオン水で洗浄しながら遠心脱水(1300G、3分間)でろ別して湿潤状の樹脂を得、75℃で48時間乾燥させて白色粉体状の多層構造グラフト共重合体(1)を得た。

【0059】

【耐衝撃性改質剤を配合した樹脂組成物の調製及び評価】

次に多層構造グラフト共重合体(1)400部、および、メタクリル樹脂(1)(アクリペットVH、商品名、三菱レイヨン(株)製)600部の混合物を外形30mmφの2軸スクリー型押し出し機((株)池貝製PCM-30型(商品名)、L/D=25)を使用し、シリンダー温度230℃~260℃、ダイ温度260℃で熔融混練して、【メタクリル樹脂(1)】/【多層構造グラフト共重合体(1)】=60/40(質量比)、となる樹脂組成物のペレットを作製した。続いて、このペレットを用いて成型体を作製し、アイゾット衝撃強度、ヘイズを評価し、その結果を表1に示した。

【0060】

<実施例2~6、比較例1~4>

【多層構造グラフト共重合体（２）～（１０）の製造】

混合物（ｃ－１）の組成を表１のように変更した以外は、実施例１に示した多層構造グラフト共重合体（１）を製造する方法と同様にして、多層構造グラフト共重合体（２）～（１０）を得た。また、中間層重合体まで形成した重合体の質量平均粒子径、外層重合体のT_gを表１に示した。

【００６１】

【耐衝撃性改質剤を配合した樹脂組成物の調製及び評価】

次に、実施例１と同様にして、【メタクリル樹脂（１）】／【多層構造グラフト共重合体（２）～（１０）】＝６０／４０（質量比）となる樹脂組成物のペレットを作製し、続いて成型体をそれぞれ作製して、アイゾット衝撃強度、ヘイズを評価した。その結果を表１に示した。

【００６２】

【表１】

		多層構造グラフト共重合体 [各層重合体:(A)最内層,(B)中間層,(C)外層]						樹脂組成物		
		種類	混合物(c-1) の組成(質量比) MMA-MA-BA-St tBH-OcSH	(A)+(B) の 質量平均 粒子径 (nm)	(C)の T _g (°C)	(A)/(B) (質量比)	[(A)+(B)] /(C) (質量比)	アイゾット 衝撃 強度 (J/m)	ヘイズ (%)	
									衝撃 前	衝撃 24h 後
実施例	1	(1)	61.7-0-7-1.3 0.12-0.14	250	79.3	20/80	100/70	54	0.5	5
	2	(2)	57.4-0-10.5-2.1 0.12-0.14	250	67.8	20/80	100/70	60	0.5	6
	3	(3)	53.1-0-14-2.9 0.12-0.14	250	56.9	20/80	100/70	65	0.5	6
	4	(4)	44.5-0-21-4.5 0.12-0.14	250	37.2	20/80	100/70	67	0.6	7
	5	(5)	73.8-0-13.5-2.7 0.15-0.18	250	67.8	20/80	100/90	58	0.5	5
	6	(6)	32.8-0-6-1.2 0.07-0.08	250	67.8	20/80	100/40	57	0.6	7
比較例	1	(7)	66-0-3.5-0.5 0.12-0.14	250	91.7	20/80	100/70	44	0.5	5
	2	(8)	66.5-3.5-0-0 0.12-0.14	250	98.8	20/80	100/70	42	0.5	5
	3	(9)	98.4-0-18-3.6 0.20-0.24	250	67.8	20/80	100/120	45	0.5	4
	4	(10)	16.4-0-3-0.6 0.03-0.04	250	67.8	20/80	100/20	43	0.8	9

【００６３】

MMA : メチルメタクリレート

MA : メチルアクリレート

BA : n-ブチルアクリレート

St : スチレン

tBH : t-ブチルヒドロパーオキシド

OcSH : n-オクチルメルカプタン

<実施例７，８、比較例５，６>

【多層構造グラフト共重合体（１１）～（１４）の製造】

混合物（ａ－１）における乳化剤Ａの配合量を表２のように変更した以外は、実施例３に示した多層構造グラフト共重合体（３）を製造する方法と同様にして、多層構造グラフト共重合体（１１）～（１４）を得た。中間層重合体まで形成した重合体の質量平均粒子

径、外層重合体のT_gを表2に示した。

【0064】

【耐衝撃性改質剤を配合した樹脂組成物の調製及び評価】

次に、実施例1と同様にして、【メタクリル樹脂(1)】／【多層構造グラフト共重合体(11)～(13)】＝60／40(質量比)となる樹脂組成物のペレットをそれぞれ作製し、続いて成型体をそれぞれ作製して、アイゾット衝撃強度、ヘイズを評価した。その結果を表2に示した。

【0065】

【表2】

		多層構造グラフト共重合体 [各層重合体:(A)最内層,(B)中間層,(C)外層]						樹脂組成物		
		種類	混合物 (a-1) における 乳化剤A の配合量 (質量部)	(A)+(B) の 質量平均 粒子径 (nm)	(C)の T _g (°C)	(A)/(B) (質量比)	[(A)+(B)] /(C) (質量比)	アイ ゾット 衝撃 強度 (J/m)	ヘイズ (%)	
									衝撃 前	衝撃 24h 後
実施 例	7	(11)	0.6	270	56.9	20/80	100/70	66	0.7	7
	8	(12)	0.9	210	56.9	20/80	100/70	61	0.4	6
比較 例	5	(13)	0.2	320	56.9	20/80	100/70	67	1.8	10
	6	(14)	1.5	160	56.9	20/80	100/70	43	0.4	8

【0066】

＜実施例9, 10、比較例7, 8＞

【多層構造グラフト共重合体(15)～(18)の製造】

混合物(a-1)および混合物(b-1)それぞれの組成比は変えずに、その使用比を変えることで、最内層重合体(A)と中間層重合体(B)の質量比を表3のように変更した以外は、実施例3に示した多層構造グラフト共重合体(3)を製造する方法と同様にして、多層構造グラフト共重合体(15)～(18)を得た。中間層重合体まで形成した重合体の質量平均粒子径、外層重合体のT_gを表3に示した。

【0067】

【耐衝撃性改質剤を配合した樹脂組成物の調製及び評価】

次に、実施例1と同様にして、【メタクリル樹脂(1)】／【多層構造グラフト共重合体(15)～(18)】＝60／40(質量比)となる樹脂組成物のペレットをそれぞれ作製し、続いて成型体をそれぞれ作製して、アイゾット衝撃強度、ヘイズを評価した。その結果を表3に示した。

【0068】

【表 3】

		多層構造グラフト共重合体 [各層重合体:(A)最内層,(B)中間層,(C)外層]					樹脂組成物		
		種類	(A)+(B) の 質量平均 粒子径 (nm)	(C)の T _g (°C)	(A)/(B) (質量比)	[(A)+(B)] /(C) (質量比)	アイゾット 衝撃 強度 (J/m)	ヘイズ (%)	
								衝撃 前	衝撃 24h 後
実施 例	9	(15)	250	56.9	10/90	100/70	70	0.5	9
	10	(16)	250	56.9	40/60	100/70	60	0.4	4
比較 例	7	(17)	250	56.9	5/95	100/70	73	0.6	18
	8	(18)	250	56.9	50/50	100/70	44	0.4	4

【0069】

＜実施例 11, 12、比較例 9, 10＞

【多層構造グラフト共重合体(19)～(22)の製造】

混合物(b-1)におけるアリルメタクリレートの配合量を表4のように変更した以外は、実施例3に示した多層構造グラフト共重合体(3)を製造する方法と同様にして、多層構造グラフト共重合体(19)～(22)を得た。中間層重合体まで形成した重合体の質量平均粒子径、外層重合体のT_gを表4に示した。

【0070】

【耐衝撃性改質剤を配合した樹脂組成物の調製及び評価】

次に、実施例1と同様にして、【メタクリル樹脂(1)】／【多層構造グラフト共重合体(19)～(22)】＝60／40(質量比)となる樹脂組成物のペレットをそれぞれ作製し、続いて成型体をそれぞれ作製して、アイゾット衝撃強度、ヘイズを評価した。その結果を表4に示した。

【0071】

【表 4】

		多層構造グラフト共重合体 [各層重合体:(A)最内層,(B)中間層,(C)外層]						樹脂組成物		
		種類	混合物(b-1) における アリルメタクリレート の配合量 (質量部)	(A)+(B) の 質量平均 粒子径 (nm)	(C)の T _g (°C)	(A)/(B) (質量比)	[(A)+(B)] /(C) (質量比)	アイゾット 衝撃 強度 (J/m)	ヘイズ (%)	
									衝撃 前	衝撃 24h 後
実施 例	11	(19)	0.9	250	56.9	20/80	100/70	69	0.5	9
	12	(20)	2.0	250	56.9	20/80	100/70	61	0.5	4
比較 例	9	(21)	0.5	250	56.9	20/80	100/70	71	0.6	31
	10	(22)	2.6	250	56.9	20/80	100/70	42	0.4	3

【0072】

以上のように、本発明の構成を満たす耐衝撃性改質剤は透明性を損なうことなく耐衝撃性及び耐衝撃白化性の向上効果が高いことが分かった。また、その耐衝撃性改質剤を用いた樹脂組成物は耐衝撃性が高く、透明性、耐衝撃白化性に優れていた。

【産業上の利用可能性】

【0073】

本発明の樹脂組成物は、透明性、耐候性、成型加工性に優れており、自動車部品、照明用品、各種パネル等に広く用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 メタクリル樹脂が持つ優れた透明性を損なうことなく、耐衝撃性と耐衝撃白化性に優れた樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 適切な組成からなる最内層重合体および中間層重合体と、適切な範囲の T_g の外層重合体との３層を少なくとも有する多層構造重合体からなる耐衝撃性改質剤を、メタクリル樹脂に配合する。

【選択図】 なし

出願人履歴

0 0 0 0 0 6 0 3 5

19980423

住所変更

東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号

三菱レイヨン株式会社